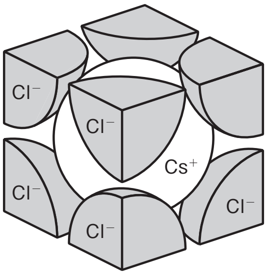
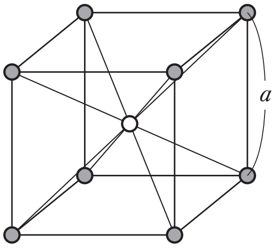
第５講

3　イオン結晶

イオン結合は陽イオンと陰イオンの間に働くクーロン力による結合である。よって，できるだけたくさんの反対符号のイオンに囲まれたほうがよいため，配位数の大きな構造になる。ただし，陽イオンと陰イオンは大きさが異なるため，最大配位数の12をとることはできない。

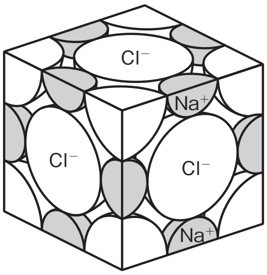
(1)　塩化セシウム型：配位数８

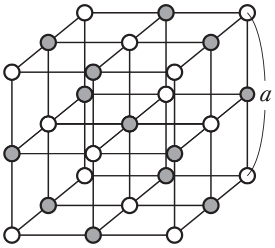




粒子数(n)	Cs^+：1　Cl^-：1　CsCl：1
格子の一辺の長さ(a)と イオン半径(r_+，r_-)の関係式	$\frac{\sqrt{3}}{2}a=(r_++r_-)$
限界半径比$\left(\frac{r_+}{r_-}\right)$	0.73

(2)　塩化ナトリウム型：配位数６





粒子数(n)	Na^+：4　Cl^-：4　NaCl：4
格子の一辺の長さ(a)と イオン半径(r_+，r_-)の関係式	$a=2(r_++r_-)$
限界半径比$\left(\frac{r_+}{r_-}\right)$	0.41

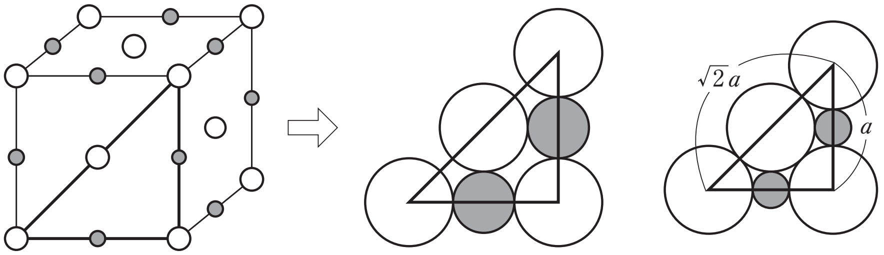
©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

(3)　限界半径比$\left(\dfrac{r_+}{r_-}\right)$

半径の小さい陽イオンのまわりにたくさんの陰イオンが集まると，陰イオン同士が接触してしまう。よって配位数が大きければよいというわけではない。

ある結晶構造をとるために必要な，陰イオンの半径 r_- に対する陽イオンの半径 r_+ の割合，すなわち $\dfrac{r_+}{r_-}$ が限界半径比である。

例　塩化ナトリウム型　　（安定）　　（不安定）



このとき　$\dfrac{2(r_+ + r_-)}{4r_-} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}$

$\dfrac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1$

（これより●は大きくなくてはならない。）

(4)　性質

・硬いがもろい
・結晶は電気を通さないが融解液や水溶液にすると電気を通す
・融点はイオン間距離とイオンの価数で決まる

クーロン力

$f = k \times \dfrac{Z_+ \cdot Z_-}{r^2}$

（参考）

	$Z_+ \cdot Z_-$	r(nm)	融点(℃)		$Z_+ \cdot Z_-$	r(nm)	融点(℃)
NaF	1	0.231	993	CaF_2	2	0.236	1360
NaCl	1	0.282	800	BaF_2	2	0.268	1280
NaBr	1	0.298	755	CaO	4	0.240	2572
NaI	1	0.323	651	BaO	4	0.276	1923

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第5講　演習問題

4　次の文章を読んで問1～問3に答えよ。必要ならば$\sqrt{2}=1.4$，$\sqrt{3}=1.7$，$\sqrt{5}=2.2$の値を用いよ。数値で答える必要がある箇所では整数が妥当と思われるものを除いて有効数字2桁で答えよ。

イオン結晶は，陽イオンと陰イオンが静電気的な引力によって結びつくイオン結合によってできている結晶で，NaClやMgO等がある。NaClをイオンの化学式で表すとNa^+Cl^-となり，同様にMgOでは［ア］となる。NaCl結晶は図1の実線で示した立方体の単位格子からなる。Na^+とCl^-のイオンは，単位格子あたりともに正味［イ］個ずつ存在する。したがってNaCl結晶$1\,nm^3$あたりに存在するNa^+とCl^-のイオン数はともに［ウ］個である。次に図中の矢印で示す3点a，b，cまたはa，b，dを通る2つの平面を考える。このような平面を格子面と呼ぶことにする。平面abc内に中心を持つNa^+とCl^-の，平面abc $1\,nm^2$あたりのイオン数はそれぞれ［エ］個と［オ］個である。一方，平面abd内に中心を持つNa^+とCl^-の，平面abd $1\,nm^2$あたりのイオン数はそれぞれ［カ］個と［キ］個である。

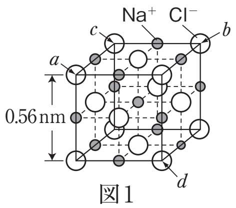


図1

イオン結晶は衝撃に対してもろく，一定の方向に割れやすい。すなわち，衝撃が加わるとイオンの位置が格子面に沿ってずれ，そこを境に結晶は割れる。NaCl結晶では①<u>平面abdに平行な格子面に沿ってよりも，平面abcに平行な格子面に沿って割れやすい</u>。

問1　［ア］に適切なイオンの化学式を記入せよ。

問2　［イ］～［キ］に適切な数値を記入せよ。

問3　下線部①の理由を記せ。

$\boxed{5}$　イオン結晶の結晶格子に関する以下の記述を読み，問1〜問4に答えよ。
　必要ならば$\sqrt{2}=1.414$，$\sqrt{3}=1.732$の値を用いよ。

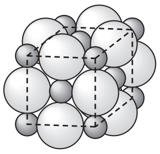


図1

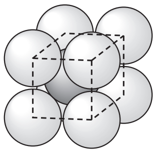


図2

　イオン結晶では，陽イオンと陰イオンが規則正しく配列して結晶格子を形成している。ハロゲン化アルカリ金属塩は塩化ナトリウム型構造(図1)または塩化セシウム型構造(図2)をとる。各イオンが球形であるとみなし，イオン半径が構造によらないとすると，イオンの立体配置を考えることによって結晶構造の安定性について考察することができる。図3は塩化ナトリウム型構造の断面図(図1の破線で示した立方体の一つの面)を表したものである。この図のように，陽イオンと陰イオンの半径比の違いにより3つの状態が考えられる。陽イオンと陰イオンの間には静電引力が働くので，図3の(i)，(ii)のように陽イオンと陰イオンが接触している状態は安定である。一方，図3(iii)では互いに反発しあう陰イオンのみが接触するため結晶格子が不安定になりやすい。

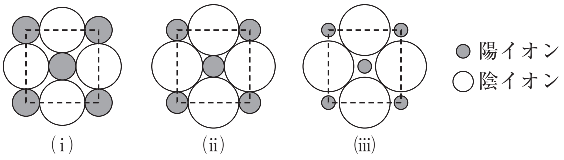


図3

　アルカリ金属Aとハロゲン X のイオン半径をそれぞれr_A，r_X ($r_A < r_X$)とすると，塩化ナトリウム型構造ではイオン半径比r_A/r_Xの値が$\boxed{\text{(a)}}$のとき，図3(ii)のように陽イオンと陰イオンだけでなく陰イオン同士も互いに接する状態となる。一方，イオン半径比が$\boxed{\text{(a)}}$より大きいときには図3(i)，小さいときには図3(iii)の状態になる。以上のことから，$\boxed{\text{(a)}}$は塩化ナトリウム型構造において安定な結晶構造を与える最小のイオン半径比と考えられる。塩化セシウム型構造についても図2のイオンの立体配置を考えることによって，最小イオン半径比が$\boxed{\text{(b)}}$と計算される。

　イオン半径比が$\boxed{\text{(a)}}$，$\boxed{\text{(b)}}$のいずれの値よりも大きい場合には，塩化ナトリウム型構造と塩化セシウム型構造のどちらの結晶構造もとりうる。この場合，(1)<u>塩化セシウム型構造は塩化ナトリウム型構造より高密度である</u>ため，塩化セシウム型構造がより安定となる。

問1　塩化ナトリウム型構造と塩化セシウム型構造において，一つの陽イオンが接することのできる最大の陰イオンの数(配位数)をそれぞれ記せ。

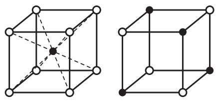
問2　$\boxed{\text{(a)}}$，$\boxed{\text{(b)}}$に入る値を有効数字3桁で求めよ。

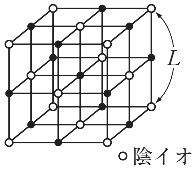
問3　下線部(1)に関連して，ハロゲン化アルカリ金属塩AXにおいてイオン半径比が塩化セシウム型構造の最小値に等しい場合の，塩化ナトリウム型構造と塩化セシウム型構造の密度(単位g/cm^3)をAXのモル質量M(g/mol)，アボガドロ定数N_A(/mol)，陰イオン半径をr_X(cm)を用いて表せ。ただし，平方根や分数については計算しなくてよい。

問4　塩化ナトリウム型構造をとるNaClとNaBrの融点はそれぞれ801℃と747℃である。NaBrの融点がNaClに比べて低い理由を「NaBrはNaClに比べて」に続く30字以内の文で説明せよ。

第５講　確認テスト

1

図Ⅰ

(a)　(b)

図Ⅱ


○陰イオン
●陽イオン

イオン結晶は，陰イオンと陽イオンが静電気力によって引き合うイオン結合からつくられている、そのため，(a)イオン結晶はたたくと割れ，堅くてもろい。通常，イオン結晶では陰イオンのサイズが陽イオンよりも大きいため，陰イオンがつくる空間のすきまに陽イオンを取り込んだ構造をもつ。電荷の符号が異なったイオン同士には引力が働き，同じイオン同士には反発力がはたらく。そのため，イオン結晶は陽イオンと陰イオンのサイズの違いによって配列構造が違ってくる。図Ⅰ，Ⅱにおいて，陰イオンは○で，陽イオンは●で表されている。これらの図を参考にして，問(1)～(3)に答えよ。

(1)　①図Ⅰ－(a)の陽イオンが8つの陰イオンに囲まれた場合，②図Ⅰ－(b)の陽イオンと陰イオンを互いに立方体の頂点に配置した場合について，それぞれのイオン半径比(r_+/r_-)を求め，最も当てはまる数値を次からそれぞれ選べ。

　ただし，陰イオンと陽イオンの半径を，それぞれr_-およびr_+とする。また，陰イオンと陽イオンおよび陰イオン同士は接しているものとし，イオンをすべて剛体球として考えるものとする。

①　㋐ $\sqrt{3}$　㋑ $\sqrt{3}-1$　㋒ $\dfrac{1}{\sqrt{3}-1}$　㋓ $1-\sqrt{3}$

②　㋐ $\sqrt{2}$　㋑ $\sqrt{2}-1$　㋒ $\dfrac{1}{\sqrt{2}-1}$　㋓ $1-\sqrt{2}$

(2)　下線部(a)に示したように，イオン結晶がたたくと割れ，堅くてもろい性質をもつ理由として，最も適当なものを次から選べ。

㋐　イオン結晶をたたいて変形させたとき，粒子の位置がずれ，同符号の電荷をもつイオン同士が向かい合い反発力が働くため。

㋑　イオン結晶をたたいて変形させたとき，粒子の位置がずれ，異符号の電荷をもつイオン同士が向かい合い引力が働くため。

㋒　イオン結晶をたたいて変形させたとき，粒子の位置がずれても，新たな位置で周囲のイオンと結合できるため。

㋓　イオン結晶のイオン同士の結合が弱く，やわらかいため。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

(3)　図Ⅱのイオン結晶の陰イオンの半径をr_-(cm)，単位格子の一辺の長さをL(cm)，式量をM，アボガドロ数をN_Aとするとき，結晶の密度d(g/cm^3)は［　　］と表せる。［　　］に当てはまる最も適切な数式を次から選べ。ただし，陰イオンと陽イオンおよび陰イオン同士は接しているものとし，イオンをすべて剛体球として考えるものとする。

㋐ $\dfrac{\sqrt{2}M}{2(r_-)^3N_A}$　㋑ $\dfrac{\sqrt{2}M}{4(r_-)^3N_A}$　㋒ $\dfrac{\sqrt{2}M}{8(r_-)^3N_A}$　㋓ $\dfrac{\sqrt{3}M}{2(r_-)^3N_A}$

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第５講　演習問題

4

問１　$Mg^{2+}O^{2-}$

問２　イ　4　　ウ　23　　エ　6.4　　オ　6.4　　カ　0　　キ　7.2(7.5)

問３　平面abdはCl^-のみが存在するため，平面がずれても同符号のイオンが近づくことはない。しかし，平面abcはNa^+とCl^-が存在し，平面がずれると他の平面の同符号のイオンと近づき反発するため。

5

問１　NaCl型；6　　CsCl型；8

問２　a　0.414　　b　0.732

問３　NaCl型；$\dfrac{\sqrt{3}M}{18N_A(r_X)^3}$　　CsCl型；$\dfrac{M}{8N_A(r_X)^3}$

問４　NaBrはNaClに比べてイオン間距離が大きく，クーロン力が弱いため。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第5講　確認テスト

(1)　①　㋑　　②　㋑

【解説】

(a)は塩化セシウム型であるため，限界半径比は$\dfrac{r_+}{r_-}=\boxed{\sqrt{3}-1}$

(b)は塩化ナトリウム型であるため，限界半径比は$\dfrac{r_+}{r_-}=\boxed{\sqrt{2}-1}$

(2)　㋐

【解説】

陽イオンと陰イオンの両方を含む面がずれると，同符号のイオンが近づくため，結晶が割れやすくなる。

(3)　㋒

【解説】

陰イオンと陽イオン，陰イオン同士が接しているものとするとあるため，

限界半径比$\dfrac{r_+}{r_-}=\sqrt{2}-1$の状態であり，$r_+=(\sqrt{2}-1)r_-$となる。

よって単位格子の一辺の長さは$2(r_++r_-)=2\sqrt{2}r_-$となる。これより，密度は

$$d=\frac{\dfrac{M}{N_A}\times 4}{(2\sqrt{2}r_-)^3}=\boxed{\frac{\sqrt{2}M}{8(r_-)^3N_A}}\ (\mathrm{g/cm^3})$$

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。